

*Г.В. Каракуркчі, к.т.н., М.В. Ведей, д.т.н, проф., М.Д. Сахненко, д.т.н., проф.,  
О.В. Галак, к.т.н, С.М. Меньшов, О.В. Матикін, С.І. Руднева, к.т.н, доц.  
(Національний технічний університет "ХПІ", Україна)*

### **Оксидні каталітичні системи на вентильних металах в екотехнологіях**

*Розглянуті особливості формування оксидних покривів на вентильних металах (алюміній та титані) методом плазово-електролітичного оксидування. Досліджено вплив режимів обробки на склад та морфологію синтезованих поверхневих шарів. Окреслено перспективи використання одержаних каталітичних систем у технологіях знешкодження токсичних речовин.*

Інтенсивна господарська діяльність і збільшення виробничих потужностей різних галузей промисловості призводять до зростання забруднення повітряного і водного басейну різноманітними токсичними речовинами. Це обумовлює необхідність проведення заходів з нейтралізації (знешкодження) природних й техногенних токсикантів із застосуванням ефективних та доступних каталізаторів. На жаль, немає універсального засобу, що дозволяє вирішити окреслену проблему. Проте серед безлічі сучасних матеріалів увагу дослідників привертають оксидні каталітичні системи на вентильних металах, зокрема титані та алюміній. Такі покриви володіють широким комплексом поліфункціональних властивостей (корозійна тривкість, механічна міцність), не піддаються шкідливому впливу каталітичних отрут, тривалий час можуть експлуатуватися в умовах надвисоких температур та тиску зі збереженням високої каталітичної активності. Перевага при цьому надається формуванню нанорозмірних систем нестехіометричного складу з високим ступенем розвинення поверхні, що є передумовою вищої каталітичної активності. Пришвидження електрохімічних та хімічних реакцій, які відбуваються при знешкодженні токсидів різного походження, відбувається за рахунок збільшення питомої поверхні каталізатора та зростає зі ступенем відхилення від стехіометрії.

Ефективним способом формування оксидних покривів на вентильних металах та сплавах на їх основі є плазово-електролітичне оксидування (ПЕО) [1]. Цей метод дозволяє в одному процесі одержувати оксидну матрицю основного металу, в яку інкорпоровані каталітично активні оксиди металів-допантів різної стехіометрії [2, 3]. Під час попередніх досліджень встановлено, що матеріал металу-носія та тип електроліту, що використовується, безпосередньо впливають як на особливості реалізації технологічного процесу одержання оксидних покривів, так і на склад та властивості каталітичного матеріалу [4].

Метою роботи ставилося дослідження формування оксидних покривів ПЕО сплавів алюмінію та титану в пірофосфатних електролітах, що містять солі перехідних металів (Co, Mn).

**Методика досліджень.** Для формування оксидних покривів використовували прямокутні зразки сплавів АК12М2МгН та ВТ1-0, склад яких

наведений у табл.1. Робоча площа зразків становила 0,2–1,0 дм<sup>2</sup>. Підготовка поверхні включала шліфування наждачним папером, знежирення, травлення, промивання водою.

Таблиця 1

Склад оброблюваних сплавів, мас.%

Сплав	Al	Si	Cu	Ni	Mg	Mn	Fe	Zn	Ti	Інші елементи
BT1–0	–	0,1	–	–	–	–	<0,25	–	99,2–99,7	<0,4
AK12M2MgH	79,0–84,8	11,0–13,0	1,5–3,0	0,8–1,3	0,8–1,3	0,3–0,6	<0,8	<0,5	<0,2	Pb < 0,1 Sn < 0,02 Cr < 0,2

Схема дослідної установки для проведення ПЕО включала електрохімічну комірку із примусовим перемішуванням та охолодженням робочого розчину, стабілізоване промислове джерело постійного струму Б5-50, високоомний вольтметр для контролю напруги процесу обробки. Склад електролітів та режими ПЕО наведені у табл. 2. Стадії ПЕО спостерігали та фіксували візуально за показниками приладів.

Таблиця 2

Склад електролітів та режими формування покривів

Параметр	Електроліт 1	Електроліт 2	Електроліт 3	Електроліт 4
Характеристика електролітів				
Концентрація компонентів, моль/дм <sup>3</sup>				
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,2–0,6	–	0,3	1,0
CoSO <sub>4</sub>	0,05–0,2	–	0,1	–
NaOH	–	0,005–1,0	–	–
KMnO <sub>4</sub>	–	0,05–0,2	–	–
MnSO <sub>4</sub>	–	–	–	0,1–0,3
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	–	–	0,1	–
pH	10,5–11,5	10,0–12,0	9,0	8,6–9,0
t, °C	20–25	25–30	20–25	20–25
Режим обробки				
Матеріал	AK12M2MgH		BT1-0	
Густина струму, i, А/дм <sup>2</sup>	3–5	10–20	1–5	1–5
Напруга U, В:				
іскріння	115–120	120–130	80	65
максимальна	140–160	180–240	130–140	120–130
Час обробки, хв	30			

Товщину одержаних оксидних систем встановлювали гравіметрично з наступною верифікацією одержаних результатів з використанням мікрометру.

Морфологію поверхневих шарів досліджували з використанням сканівного електронного мікроскопу ZEISS EVO 40XVP. Хімічний склад оксидних покривів визначали за допомогою енергодисперсійного спектрометра INCA Energy 350.

**Обговорення результатів.** Хронограми напруги ПЕО при формуванні на сплавах алюмінію та титану оксидних покривів у розроблених електролітах (табл. 1) мають класичний вид і розділені на характерні області (рис. 1 а): доіскрову (I), іскрову (II), мікродугову (III), дугових розрядів (IV).

Напруга формування стрімко зростає у перші 2–3 хвилини процесу ПЕО, а залежність  $U-t$  у доіскровій області (рис. 1 а, I) є майже лінійною для всіх електролітів та підкладок завдяки формуванню бар'єрних оксидів  $\text{TiO}_2$  або  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Пробою діелектричних плівок відповідає початок іскріння (рис. 1 а, I–II), та зростання напруги дещо гальмується, що пояснюється конкуруванням пробою та регенерації бар'єрного оксиду. На цьому етапі починаються термохімічні реакції, які саме і забезпечують інкорпорацію компонентів електроліту до складу оксидного шару, що формується.

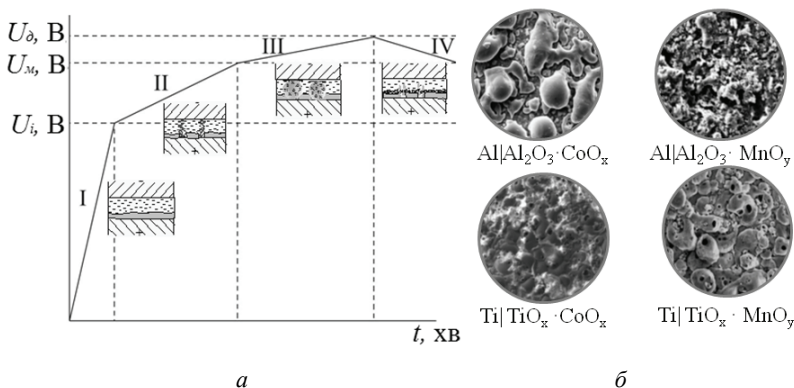


Рис. 1. Хронограма напруги ПЕО (а) та морфологія оксидних покривів, сформованих на сплавах алюмінію та титану (б)

Встановлено, що характеристики цієї початкової стадії ПЕО (час початку іскріння  $t_i$  і напруга іскріння  $U_i$ ) залежать від природи оброблюваного матеріалу та складу електроліту. ПЕО сплаву ВТ1-0 характеризується меншим часом виходу на режим іскріння та нижчою напругою початку іскріння, чим показники окисдування сплаву алюмінію. Це пояснюється більш високим питомим опором  $\text{Al}_2\text{O}_3$  порівняно з оксидами титану, а також наявністю значної кількості легуючих домішок, зокрема кремнію, у складі АК12М2МгН.

Стабілізація процесу ПЕО вентильних металів відбувається в області стійкого іскріння (рис. 1 а, II). Інкorporація оксидів перехідних металів до складу поверхневих шарів візуалізується появою ділянок довільної форми фіолетового (для кобальту) та чорного (для мангану) кольору. Напруга іскріння для сплаву алюмінію також є вищою у порівнянні з титаном.

Найбільш інтенсивно інкорпорація допантів до оксидного шару відбувається у мікродуговому режимі (рис. 1 а, III), за умов практично незмінної напруги обробки. Поступово оксиди перехідних металів рівномірно вкривають майже всю поверхню оброблюваного зразка. Саме цей режим є оптимальним для синтезу рівномірних оксидних покривів із найвищим вмістом допантів (табл. 3). Слід уникати переходу ПЕО у дуговий режим (рис. 1 а, IV), коли може відбуватися руйнування оксидного шару потужними дугами полей високої напруженості.

Таблиця 3

Склад оксидних покривів, мас. % [5–7]

Оксидна система	Вміст компонентів
$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}_y$	O – 61–62; Al – 2,75–3,85; Si – 0,4–0,9; Mn – 33–36
$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CoO}_y$	O – 26–55; Al – 33–49; Si – 1,8–2,8; Co – 8,7–23,6
$\text{TiO}_x\cdot\text{MnO}_y$	O – 43–54; Ti – 30–40; P – 7–10; Mn – 6–10
$\text{TiO}_x\cdot\text{CoO}_y$	O – 44–56; Ti – 28–35; P – 8–11; Co – 5–7

Включення допантів до складу синтезованих оксидних систем змінює морфологію поверхні оброблюваних матеріалів (рис. 1 б). В результаті ПЕО сплаву AK12M2MgH в електроліті 1 утворюються керамікоподібні мозаїчні структури. Інкorporація кобальту до складу покривів починається з виникнення окремих сфероподібних утворень характерного синьо-фіолетового кольору. В процесі обробки такі острівкові структури агломеруються і вкривають всю поверхню зразка [5, 7]. В той же час ПЕО сплаву AK12M2MgH в електроліті 2 дозволяє збагачувати поверхневий шар нестехіометричними оксидами мангану, що сприяє формуванню мікроглобулярної структури [3, 7]. Плазмово-електролітичне оксидування BT1-0 в електролітах 3 та 4 забезпечує утворення емалеподібної рівномірної поверхні, яка складається зі сфероїдальних зерен, які чергуються із характерною для оксидів титану трубчастою мікропоруватою структурою [2].

Високий ступінь розвинення поверхні під час ПЕО алюмінію та титану підтверджений результатами дослідження топографії поверхні одержаних оксидних покривів методом сканівної зондової мікроскопії [5].

Синтезовані оксидні матеріали тестували у модельних реакціях окиснення CO і бензолу [4]. Доведена їх висока каталітична активність, що не поступається контактам із вмістом коштовних металів [6, 7].

Стендові випробування одноциліндрового дизеля зі сформованих каталітичним покриттям поверхні камери згоряння поршня (системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CoO}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}_y$ ), які показали, зниження годинної витрати палива та зменшенні кількості токсичних викидів на форсованих режимах роботи двигуна [8].

**Висновки.** ПЕО сплавів алюмінію та титану в електролітах з додаванням солей Со та Мп дозволяє одержувати покриття змішаними оксидами різного складу та морфології. Вміст компонентів-допантів у матриці основного металу залежить від складу електроліту та режимів плазово-електролітичного оксидування. Змішані оксидні системи характеризуються розвиненою глобулярною поверхнею та високими каталітичними властивостями, що дозволяє рекомендувати їх для знешкодження токсикантів різного походження.

### Список літератури

Суминов И. В. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / И. В. Суминов, П. Н. Белкин, А. В. Эпельфельд и др. – М.: Техносфера, 2011. – 464 с.

Сахненко Н. Д. Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана : монографія / Н.Д. Сахненко, М. В. Ведь, М. В. Майба. – Харьков : НТУ “ХПИ”, 2015, 176 с.

Ведь М. В. Формирование покрытий оксидами марганца и кобальта на сплавах алюминия / М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – №10. – С.36 – 40.

Ведь М. В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко. – Харків, 2010. – 272 с.

Ved' M. V. Synthesis of Catalytic Cobalt-Containing Coatings on Alloy Al25 Surface by Plasma Electrolytic Oxidation / M. V. Ved', A. V. Karakurkchi, N. D. Sakhnenko, A.S. Gorohivskiy // Chemistry, Physics and Technology of Surface. – 2017. – Vol. 82, No. 1. – P. 73–79. doi: 10.15407/hftp08.01.073.

Sakhnenko N. A study of synthesis and properties of manganesecontaining oxide coatings on alloy VT1–0 / N. Sakhnenko, M. Ved, A. Karakurkchi, A. Galak // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 3/5 (81). – P. 37 – 43. doi: 10.15587/1729-4061.2016.69390

Sakhnenko, N. D. Formation of coatings of mixed aluminum and manganese oxides on the AL25 alloy [Text] / N. D. Sakhnenko, M. V. Ved', D. S. Androshchuk, S. A. Korniy // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2016. – Vol. 52, Issue 2. – P. 145 – 151. doi: 10.3103/S1068375516020113

Парсаданов І.В. Підвищення екологічності дизелів шляхом внутрішньоциліндрової нейтралізації токсичних речовин відпрацьованих газів / І. В. Парсаданов, М. Д. Сахненко та ін. // Двигатели внутреннего сгорания. – 2016. – №2. – С. 63–67. doi: 10.20998/0419-8719.2016.2.12